

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06168930 A**(43) Date of publication of application: **14.06.94**

(51) Int. Cl.
H01L 21/31
C23C 16/50
C30B 25/14
C30B 25/16
H01L 21/316
H01L 21/90

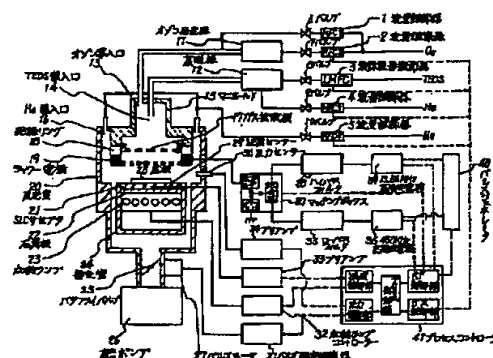
(21) Application number: **04320973**(71) Applicant: **NEC CORP**(22) Date of filing: **30.11.92**(72) Inventor: **IKEDA YASURO**

(54) **CHEMICAL VAPOR GROWTH, CHEMICAL
 VAPOR GROWTH DEVICE AND MANUFACTURE
 OF MULTILAYER WIRING**

(57) Abstract:

PURPOSE: To decrease water content contained in a coating film and to prevent the generation of the defective connection of through holes, through which a lower layer aluminum wiring and an upper layer aluminum wiring are connected to each other, by a method wherein organic silane and oxygen are contained in raw gas and while the intensity of plasma emission on the surface of a substrate is periodically changed, a desired thin film is formed.

CONSTITUTION: The flow rate of liquid organic silane is adjusted by a liquid flow rate adjuster 3. The liquid organic silane is completely vaporized by an evaporator 12, mixed with helium flowing at a flow rate adjusted by a flow rate adjuster 4, and organic silane gas is produced. Ozone-containing gas is produced by introducing oxygen supplied at a flow rate adjusted by a flow rate adjuster 2 in a silent discharge ozone generator 11. The produced organic silane gas and ozone-containing oxygen gas are introduced in a manifold 15. When the outputs of high-frequency power supplies 35 and 36 are changed in synchronizaton with a pulse, which is generated by a pulse generator 40, plasma between a shower electrode 19 and a substrate 28 is periodically changed to form a desired thin film. Accordingly, the amount of water content in an interlayer film is decreased and the crack resistance is enhanced.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 6 - 1 6 8 9 3 0

(43)公開日 平成 6 年 (1 9 9 4) 6 月 1 4 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01L 21/31	B			
C23C 16/50		7325-4K		
C30B 25/14		9040-4G		
25/16		9040-4G		
H01L 21/316	Y	7352-4M		

審査請求 有 請求項の数 1 0 (全 2 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平 4 - 3 2 0 9 7 3
(22)出願日 平成 4 年 (1 9 9 2) 1 1 月 3 0 日

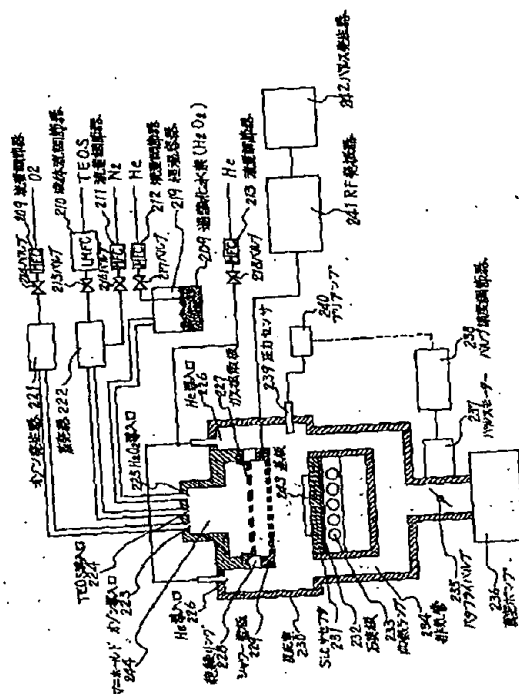
(71)出願人 0 0 0 0 0 4 2 3 7
日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号
(72)発明者 池田 康郎
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号日本電気株式
会社内
(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外 2 名)

(54)【発明の名称】化学気相成長法と化学気相成長装置および多層配線の製造方法

(57)【要約】

【目的】段差被覆性が良く、アスペクト比が 1. 0 以上のサブミクロン設計ルールのアルミ配線をボイド無く埋設でき、かつ、膜中水分が少なく、耐クラック性、耐ストレスマイグレーション性、スルーホール性、絶縁性に優れた多層配線層間膜用化学気相成長絶縁膜を提供し、工程数の低減による歩留り向上およびコスト低減と、多層配線の高信頼性を達成する。

【構成】反応ガスとしてTEOSとオゾンと過酸化水素(H₂O₂)を用い、パルス発生器242から、周期1秒、デューティー30%のパルスを送り、RF発振器241からシャワー電極229に印加する高周波電力をオン・オフする事により、約2nmのTEOSとオゾンとH₂O₂の熱CVD膜の形成、熱CVD膜のプラズマ膜への改質、約5nmのプラズマTEOS・CVD膜の形成が繰り返される。これにより、プラズマTEOS・CVD膜と同等の膜質を持ち、段差被覆性、微細配線埋め込み性の優れた、層間絶縁膜が形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料ガスの少なくとも一部分に有機シランと酸素を含み、基板方面へのプラズマ照射強度を周期的に変化させながら所望の薄膜を形成する事を特徴とするプラズマ化学気相成長法。

【請求項 2】 原料ガスの少なくとも一部分に有機シランとオゾン含有酸素を含み、基板表面へのプラズマ照射強度を周期的に変化させながら所望の薄膜を形成する事を特徴とする請求項 1 記載の化学気相成長法。

【請求項 3】 前記プラズマ照射強度の周期的な変化を、プラズマの発生状態と非発生状態の繰り返しにより行う事を特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載のプラズマ化学気相成長法。

【請求項 4】 前記プラズマ照射強度の周期的な変化を、基板表面へのプラズマの照射および非照射の繰り返しにより行う事を特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載のプラズマ化学気相成長法。

【請求項 5】 ウェハ表面に有機シランおよび酸素を供給する機構と、酸素プラズマイオン源と、プラズマ照射強度を周期的に変化させるためのシャッターとを有する事を特徴とする化学気相成長装置。

【請求項 6】 原料ガスとして有機シランと酸素あるいはオゾンとを用いる化学気相成長法であって、さらに過酸化水素 (H_2O_2)、水素 (H_2)、水 (H_2O)、炭化水素、アルコール、カルボニル化合物、カルボン酸の内の少なくとも 1 種類を添加する事を特徴とする化学気相成長法。

【請求項 7】 プラズマを照射することを特徴とする請求項 6 記載の化学気相成長法。

【請求項 8】 基板表面へのプラズマ照射強度を周期的に変化させながら所望の薄膜を形成する事を特徴とする請求項 7 記載の化学気相成長法。

【請求項 9】 前記プラズマ照射強度の周期的な変化を、プラズマの発生状態と非発生状態の繰り返しにより行う事を特徴とする請求項 9 記載の化学気相成長法。

【請求項 10】 原料ガスに有機シランと、オゾンあるいは酸素と、過酸化水素、水素、水、炭化水素、アルコール、カルボニル化合物、カルボン酸の内の少なくともひとつを添加し、金属配線上に絶縁膜を金属配線の高さ以上の膜厚だけ形成する工程と、レジスト膜、有機シリカ膜等の平坦化膜を形成する工程と、反応性イオンエッチング法によりエッチバックする工程を含む事を特徴とする多層配線の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化学気相成長法と化学気相成長装置および多層配線の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のプラズマ化学気相成長法は、反応ガスに TEOS 及び酸素を用い、反応容器内の対向電極

間に、一定出力の高周波電力を印加し、一定強度のプラズマを発生させながら、被処理基板上に所望の薄膜を形成していた。

【0003】 図 9 に、従来のプラズマ気相成長装置の概略図を示す。

【0004】 シリコン原料となる TEOS (テトラエチルオルソシリケート) ガスは、バブラー 132 に入れた液体状の TEOS 131 を、流量調節器 123 にて流量調節されたヘリウム (He) ガスにてバブリングし、TEOS を蒸発させて生成する。オゾン含有酸素は、流量調節器 120 で流量調節された酸素ガスをオゾン発生器 165 を通過させ、濃度 10% 程度のオゾンを含ませ生成する。TEOS ガス及びオゾン含有酸素ガスは、TEOS 導入口 138 及び酸素・オゾン導入口 139 よりマニホールド 136 に導入され、マニホールド 136 内で混合されて、ガス拡散板 140 に当たり拡散し、シャワー電極 142 を通ってさらに均一に分散し、基板 147 の表面に吹き付けられる。基板 147 は、SiC サセプト 144 上に装着され、石英板 145 を通して加熱ランプ 146 から光加熱され、350℃ 程度の温度に保持されている。シャワー電極 142 は、絶縁リング 141 によって他の部分と電気的に絶縁されており、13.56 MHz 高周波電源 129 およびハイパスフィルター 130、450 kHz 高周波電源 133 およびローパスフィルター 134 で生成された 2 つの周波数の高周波電圧が、マッチングボックス 135 を介して印加されている。排気管 148 は真空ポンプ 149 に接続されており、反応室 143 の圧力は、数 Torr に保持されている。

【0005】 通常、上記のような装置では、まず、TEOS ガスと酸素の混合ガスをシャワー電極 142 から基板 147 に吹き付け、圧力等の安定を確認した後、一定の高周波電圧をシャワー電極 142 に印加し、TEOS 及び酸素を分解させて基板 147 上に所望の膜を形成する。

【0006】 このような単純な方法では、形成された膜の下地段差に対する段差被覆性 (ステップカバレッジ) が悪い (約 50%) 事が判っており、プラズマ化学気相成長法と、オゾンと TEOS の熱化学気相成長法とを交互に行うことが試みられている。図 10 に、そのような方法を行う際に、シャワー電極 142 に印加される高周波電力と、プラズマ中の酸素イオン数と、原料ガス中のオゾン濃度の、成膜時間に対する変化を示している。プラズマ化学気相成長を行っており、高周波電力が印加されている期間は、酸素イオン数が最大値を示すが、オゾン熱化学気相成長を行っており、高周波電力がゼロの期間は、酸素イオン数もゼロになっている。また、高周波電力をゼロにしてから、オゾンを流し始めるため、オゾン濃度が上昇するまでに一定時間が必要である。上記のように、プラズマ化学気相成長法とオゾン熱化学気相

成長法を交互に行なった場合、膜がどのように形成されるかを、図 1 1 (a) ~ (d) に示す。下地基板上に形成されたアルミ配線 1 5 3 上に、まず (b) の様に、プラズマ CVD 膜 1 5 4 が形成される。次に、(c) の様に、アルミ配線間の狭いスペースを埋め込むために、第 1 の熱 CVD 膜 1 5 5 が形成される。さらに、(d) の様に、第 2 のプラズマ CVD 膜 1 5 6 が形成される。このような工程が繰り返されて所望の膜厚まで膜形成が行われ、図 1 1 (d) の様に、多層構造の膜が形成される。特に、このような方法では、オゾン熱 CVD 膜 1 5 5 がそのままの形で残っている事が重要である。なぜならば、オゾン熱 CVD 膜 1 5 5 の成膜条件が適正でないと膜中に水分が多く残存し、アルミ配線の層間接続孔から水蒸気が噴出したり、水蒸気によって層間膜の剥離が生じたり、アルミ配線の層間接続孔での接続不良（スルーホール不良）が発生したりという問題が生じる。これらの問題に対して、オゾン熱 CVD 膜 1 5 5 の成膜を高オゾン濃度条件で行うことが有効であることが知られている。しかし、そのような高オゾン濃度条件下では、第 1 のプラズマ CVD 膜 1 5 4 上でのオゾン熱 CVD 膜 1 5 5 のステップカバレッジが劣化することも知られている。これは、第 1 のプラズマ CVD 膜 1 5 4 の膜質が、アルミ配線 1 5 3 の上面と側面で異なるために起こると考えられている。

【 0 0 0 7 】図 1 2 は、従来のプラズマ化学気相成長法とシリカ塗布法を用いた、多層配線用平坦化絶縁膜の形成方法を示している。まず、図 1 2 (a) , (b) の様に、基板 1 5 7 上に形成されたアルミ配線 1 5 8 の上に、プラズマ CVD 膜 1 5 9 を、配線間スペースに鬆（ポイド）ができない程度の厚さだけ形成する。次に、図 1 2 (c) の様にシリカ塗布液を塗布し、溶剤蒸発の為に 1 0 0 ° C の熱処理、膜質改善の為に 3 0 0 ° C 前後の熱処理を行い、シリカ塗布膜（1 回塗布）1 6 0 を形成する。このままでは、平坦性が不十分なので、図 1 2 (d) の様に、図 1 2 (c) で行なったシリカ塗布及び熱処理の工程を、2 回以上繰り返して、シリカ塗布膜（複数回塗布）1 6 1 を形成する。さらに、通常の反応性イオンエッチング法（R I E）を用いてエッチバックする。この時、アルミ配線上のプラズマ CVD 酸化膜が露出すると、酸化膜から酸素原子が供給されるため、シリカ塗布膜のエッチングレートが大きくなり、図 1 2 (e) の様に、エッチバック後のシリカ塗布膜 1 6 2 は、アルミ配線段差間のスペース部がへこんでしまう事が知られている。最後に、再度、プラズマ CVD 膜 1 6 3 を形成して層間膜が完成する。

【 0 0 0 8 】

【 発明が解決しようとする課題 】 上述の従来のプラズマ化学気相成長法は、段差被覆性（ステップカバレッジ）が悪く、サブミクロンのアルミ配線間スペースを埋設する事ができなかった。サブミクロンのアルミ配線間ス

ースを埋設する為には、図 1 1 のように、プラズマ化学気相成長法と、オゾンと T E O S の熱化学気相成長法とを交互に行ったり、図 1 2 の様に、シリカ塗布膜を多数回形成する必要がある。しかし、1 0 T o r r 程度の減圧下で形成されたオゾン - T E O S 熱 CVD 膜やシリカ塗布膜は、膜中に含まれる水分が多く、機能的強度、絶縁特性等に問題があり、特に、下層アルミ配線と上層アルミ配線を接続するスルーホールの接続不良が生じるという欠点があった。また、高オゾン濃度条件で成膜すると膜中水分は減少するが、ステップカバレッジが劣化し、完全な埋め込みが出来なくなる不具合があった。さらにまた、図 1 2 のようなシリカ塗布膜をエッチバックする方法では、シリカ塗布膜を形成する工程や、エッチバックする工程が非常に複雑で、工程数の増加や、歩留まり低下を招くという欠点も有った。

【 0 0 0 9 】

【 課題を解決するための手段 】 本発明の化学気相成長法は、原料ガスとして、有機シランと、酸素あるいはオゾンとを含み、さらに過酸化水素（ H_2O_2 ）、水素（ H_2 ）、水（ H_2O ）、炭化水素、アルコール、カルボニル化合物、カルボン酸の内の少なくとも 1 種類を含んでいる。また、本発明のプラズマ化学気相成長法は、原料ガスの少なくとも一部分に有機シランと酸素あるいはオゾン含有酸素を含み、基板表面へのプラズマ照射強度を周期的に変化させながら所望の膜を形成する。この際、プラズマ照射強度を変化させる手段として、プラズマの発生状態と非発生状態を繰り返して行ったり、基板表面へのプラズマの照射および非照射を繰り返したり、反応容器内の対向する電極に、2 種以上の周波数の高周波電圧を印加し、その内の一部或いは全部の高周波電力を周期的に変化させる。

【 0 0 1 0 】 また、本発明の化学気相成長装置は、有機シランを供給する機構と、オゾン含有酸素を供給する機構と、過酸化水素、水素、水、炭化水素、アルコール、カルボニル化合物、カルボン酸の内の少なくとも 1 種類をガス状態にして供給する機構とを有している。また、本発明の化学気相成長装置は、有機シランを供給する機構と、酸素あるいはオゾン含有酸素を供給する機構と、プラズマ発生強度を周期的に変化させる機構、或いは、1 つの反応容器内に設けられたプラズマ強度の異なる複数のプラズマ照射機構と、この複数のプラズマ照射機構の間で基板を移動させる機構とを有している。さらに、本発明の化学気相成長装置は、ウェハ表面に有機シランおよびオゾン含有酸素を供給する機構と、酸素プラズマイオン源と、プラズマ照射強度を周期的に変化させるための機械的或いは電磁的なシャッターとを有している。また、本発明の化学気相成長装置は、反応容器内の対向する電極に、2 種以上の周波数の高周波電圧を印加し、その内の一部或いは全部の高周波電力を周期的に変化させる機構を有している。

【0011】さらに、本発明の多層配線の製造方法は、原料ガスに有機シランと、オゾンあるいは酸素を含み、さらに、過酸化水素、水素、水、炭化水素、アルコール、カルボニル化合物、カルボン酸の内の少なくともひとつを添加する化学気相成長法により、金属配線に絶縁膜を金属配線の高さ以上の膜厚だけ形成する工程と、レジスト膜、有機シリカ膜等の平坦化膜を形成する工程と、反応性イオンエッチング法によりエッチバックする工程を含んでいる。また、本発明の多層配線の製造方法は、有機シランとオゾンあるいは酸素を原料ガスとし、基板表面へのプラズマ照射強度を周期的に変化させ金属配線に絶縁膜を金属配線の高さ以上の膜厚だけ形成する工程と、レジスト膜、有機シリカ膜等の平坦化膜を形成する工程と、反応性イオンエッチング法によりエッチバックする工程を含んでいる。

【0012】

【実施例】次に、本発明について、図面を参照して説明する。

【0013】図1は、本発明の第1の実施例を表すプラズマ化学気相成長装置の概略縦断面図であり、図2は、図1のプラズマ化学気相成長装置の動作を、印加高周波電力、酸素イオン数、オゾン濃度の時間変化について表したものであり、図3は、本発明の原理の概略を表すモデル図であり、図4は、図2のような動作を行った際の、時間経過と膜の成長過程を表す縦断面図であり、図5は、図2のような動作を行った際、高周波オン時間(t_{on})の割合(デューティD)と膜成長速度、ステップカバレージ、OH基の吸収係数の関係を示す。

【0014】図1は、本発明の実施例1のプラズマ化学気相成長装置の概略縦断面図である。本実施例の装置では、シリコン原料となる珪酸エチル(以下TEOSと呼ぶ)ガスは、この図では表されていないTEOSタンクから供給される、液体状のTEOSを、マスフロー型の液体流量調節器3で流量調節し、蒸発期12で完全に気化させ、流量調節器4で流量調節されたヘリウムと混合されて生成される。オゾン含有酸素は、流量調節器2で流量調節された酸素を、無声放電型オゾン発生器11に導入し、1~10%のオゾンを含ませて生成される。このようにして生成された、TEOSガス及びオゾン含有酸素ガスは、TEOS導入口14及びオゾン導入口13からマニホールド15に導入される。マニホールド内では、これらのガスは混合され、ガス拡散板17に当たる事によって、ほぼ均一に拡散する。さらに、シャワー電極19に当たると、さらに均一分散し、基板28の表面に吹き付けられる。基板28は、SiCサセプタ21上に装着され、石英板22を通して加熱ランプ23から光加熱され、200~450℃程度の温度に保持されている。シャワー電極19は、絶縁リング18によって他の部分と電気的に絶縁されており、13.56MHz高周波電源39およびハイパスフィルター38、450

kHz高周波で源36およびローパスフィルター35で生成された2つの周波数の高周波電圧が、マッチングボックス37を介して印加されている。排気管24は真空ポンプ26に接続されており、反応室20の圧力は、0.1~数十Torrに保持されている。

【0015】本実施例では、シャワー電極19に接続されているマッチングボックス37の内部に、2つの周波数の高周波電圧を混合する混合器部と、インピーダンス整合を行うマッチング部と、ダミーロードと、半導体スイッチがあり、シャワー電極19に印加する高周波電圧をオン・オフ出来るようになっている。また、パルスジェネレータ40の発生するパルスに同期して、高周波電源35、36の出力を変化させ、シャワー電極19に印加される高周波電圧を変化させる事も可能である。これらの動作は、基板温度、反応室圧力等も含めて、プロセスコントローラー41で制御される。これらの制御信号やパルス等の伝達路は、図1中では破線で示されている。

【0016】ここで、シャワー電極19に印加する高周波電圧を、周期1秒でオン・オフした場合の本装置の動作を、図2、図3、図4及び、図5を用いて説明する。

【0017】図2最下断は、成膜時間と高周波電力の関係を示している。高周波電力がオンになっている時間 t_{on} の間、シャワー電極19と基板28或いはSiCサセプタ21の間にプラズマが発生し、酸素或いはオゾンが分解し酸素イオンが発生する。図2中段は、その酸素イオン数の変化を表している。高周波電力を印加し始めてからプラズマ状態が安定するまでには、ある一定の時間が必要で、なで肩の波形になっている。オゾンは酸素より不安定であるため、高周波電力の印加によるイオン化効率は高い。そのため、プラズマ中のオゾン分子数は、図2上段のように、高周波電力がオンの時、かなり低下する。

【0018】図3(a)、(b)は、それぞれ、高周波オンおよびオフの時の基板表面近傍の様子を表すモデル図である。高周波イオンの時、図1のシャワー電極19と基板28の間にプラズマが発生する。プラズマ中では、酸素分子やTEOS分子は、電子45、酸素イオン47、TEOS解離分子46、酸素ラジカル55等に解離する。また、プラズマと基板の間には、シース電圧が発生し、酸素イオン47は、この電圧により加速され、ドリフトし、基板表面に衝突する。TEOS解離分子46も基板表面に向かって拡散し、形成膜表面で、熱分解或いは酸素イオン衝撃による分解によって膜形成前駆体50になる。さらに、形成膜表面で酸素ラジカル等と反応し、形成膜51が形成される。この際、形成膜51の表面には、非常に多くの酸素イオン衝撃があるため、膜形成前駆体50の寿命はかなり短く、形成膜表面での密度は低い。また、酸素イオン衝撃は、形成膜51を硬化させる作用があり、膜質が良好で、圧縮応力の膜の形成

に役立っている。

【 0 0 1 9 】さて、一旦高周波がオフになると（図 3（b）参照）、電子および酸素イオン数は速やかに減少するが、TEOS 解離分子 4 6 や酸素ラジカル 5 5 は、なおも残っている。これらは、形成膜 5 1 の表面に拡散して膜形成前駆体 5 0 となりやがて減少する。さらに、TEOS 分子 5 4 とオゾン分子 5 6 も膜表面に向かって拡散し、反応してTEOS 解離分子や膜形成前駆体となる。形成膜 5 1 の表面では、膜形成反応が熱化学反応のみであるため、形成膜表面に、膜形成前駆体が高密度で存在し、膜形成前駆体擬液体層 5 9 が形成される。この膜形成前駆体擬液体層 5 9 は、液体の性質を示すため、基板 5 2 に形成されている段差の側面低部の膜厚が厚くなり、段差側面の傾きを緩和する。

【 0 0 2 0 】図 4 は、図 2 のように高周波電力を印加したときの時間経過と膜形成の様子をモデル的に示した縦断面図である。まず、図 4（a）のように、時間 $t_{0.5}$ （図 2 では 0.5 秒）の間、高周波がオンになり、約 10 nm の第 1 のプラズマ CVD 膜 6 0 が形成される。次に、図 4（b）の様に、時間 $t_{0.5}$ （0.5 秒）の間第 1 の熱 CVD 膜 6 2 が形成される。時間 $t_{0.5}$ は 0.5 秒と非常に短く、第 1 の熱 CVD 膜 6 2 の膜厚は 1 nm 程度である。そのため、次の $t_{0.5}$ の初期に酸素イオン衝撃等で改質され、プラズマ CVD 膜と同等の膜質になってしまう。よって、図 4（c）のように、改質された第 1 の熱 CVD 膜 6 2 は、第 1 のプラズマ CVD 膜 6 0 と区別がつかなくなってしまう、第 1 のプラズマ CVD 膜 6 0 に取り込まれてしまう。熱 CVD 膜は、膜形成前駆体擬液体層の効果で、配線間の狭小なスペースや段差低部の角を埋め込み、形状をスムーズにする事が出来るので、続くプラズマ CVD 膜成長初期のプラズマ照射により、熱 CVD と同等の形状でプラズマ CVD と同等の膜質の第 2 プラズマ CVD 膜成長前の形成膜 6 4 を形成した事になる。第 2 プラズマ CVD 膜成長前の形成膜 6 4 により、段差低部は丸みを帯びた形状になっているため、この上に形成される第 2 のプラズマ CVD 膜 6 3 の形状も、図 4（c）の様に、丸みを帯びる。第 2 プラズマ CVD 膜成長前の形成膜 6 4 と第 2 のプラズマ CVD 膜 6 3 も区別がつかないため、続く第 2 の熱 CVD 膜 6 5 の成長段階（d）では、下層膜は第 2 プラズマ CVD 膜成長後の形成膜 6 6 になる。

【 0 0 2 1 】以上のような段階を、多数回繰り返すことにより、図 4（e）のように、アルミ配線 6 1 の間のスペース部に鬆（ボイド）無く、プラズマ CVD 膜とほぼ同等の、良好な膜質の形成膜を埋め込む事が出来る。

【 0 0 2 2 】図 5 は、図 2 中の $t_{0.5}$ と $t_{0.5}$ から計算されるデューティー比 D（ $D = t_{0.5} / (t_{0.5} + t_{0.5}) \times 100 (\%)$ ）の値と、成長速度、ステップカバレ

ッジ、D が 50 % を超えると悪化し始める事が判り、上段から、OH 基は、D が 40 % を越えれば十分小さくなる事が判る。図 4 から、ステップカバレッジと膜中水分量（膜中 OH 基吸収係数）は相反する傾向にあるが、デューティー比 D の値を適当な範囲（本実施例の場合は 40 から 60 パーセント）に設定することにより両者とも損なわないようにする事が出来る事が判る。

【 0 0 2 3 】尚、本実施例では、有機シランガスとして、珪酸エチル（TEOS：化学式 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）を用いたが、テトラメチルシラン（TMS：化学式 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ）、テトラメチルシクロテトラシロキサン（TMCTS）、オクタメチルシクロテトラシロキサン（OMCTS）、ヘキサメチルジシラザン（HMD S）、トリエトキシシラン（ $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ）、トリスジメチルアミノシラン（ $\text{SiH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ ）等のシリコン含有化合物を用いても同様の結果が得られる。

【 0 0 2 4 】また、反応ガス中のオゾンが存在しなくても、酸素ラジカルやTEOS 解離分子の寿命はかなり長いので、デューティー比の値を適当に選べば、同様の結果が得られる。さらに、反応ガス中に、シラン等のシリコン無機化合物やアンモニア等窒素化合物や、リン、ホウ素、砒素、アンチモン等の水素化合物や有機化合物を混入させた場合にも同様の結果が得られる。

【 0 0 2 5 】さらにまた、本実施例では、シャワー電極 1 9 に印加する高周波電力のみを変化させたが、パルスジェネレータ 4 0 の生成するパルスに同期して、高周波電力、反応室圧力、基板温度、ガス流量等を変化させると、より良好な段差被覆性が得られる。

【 0 0 2 6 】図 6（a）は、本発明の第 2 の実施例のプラズマ化学気相成長装置の反応室の概略平面図であり、図 6（b）は、図 6（a）の A-A' 線に沿った縦断面図である。尚、図 6（a）は、図 6（b）の B-B' 線に沿った平面図を表している。

【 0 0 2 7 】反応室 7 2 は、6 つの扇型の領域に分けられ、時計の 3 時の方向の扇型が熱 CVD 領域 7 0 になっており、時計回りに、プラズマ CVD 領域、熱 CVD 領域、プラズマ CVD 領域 1 6 6 と交互に配置されている。基板 6 9 は、回転軸 7 9 を軸として回転するサセプター 7 1 の上に装着され、熱 CVD 領域と、プラズマ CVD 領域を交互に通過するようになっている。

【 0 0 2 8 】熱 CVD 領域 7 0 には、TEOS 導入口 7 3 とオゾン導入口 7 5 から、TEOS ガス及びオゾン含有酸素が導入され、ガス分散板 8 3 とシャワーインジェクター 8 1 で均一に分散された後、基板 6 9 の表面へ供給される。基板 6 9 はサセプター 7 1 の裏側に設置されたヒーター 8 0 によって約 350℃ に加熱されているため、基板上でオゾンとTEOS による熱 CVD 膜が成長する。

【0029】プラズマCVD領域166には、TEOS導入口73と酸素導入口74からTEOSガス及び酸素ガスが導入され、ガス分散板83'とシャワー電極78で均一に分散され、基板69'の表面に供給される。シャワー電極78は、絶縁リング82及び絶縁体76によって、反応室の他の部分から電気的に絶縁されており、RF導入手子77から13.56MHz或いは450kHzの高周波電圧が印加される。これらの高周波電圧の印加によって、シャワー電極78と基板69'或いは、サセプター71の間にプラズマが励起され、プラズマCVD膜が形成される。

【0030】前述したように、基板69は、回転するサセプター71とともに、プラズマCVD領域と熱CVD領域を交互に通過するため、プラズマCVD膜と熱CVD膜が交互に形成される。この際、サセプター71の回転速度を毎分10回転程度にすると、熱CVD領域70で形成される熱CVD膜の膜厚は約2nm程度となり、隣合うプラズマCVD領域の成膜初期でプラズマ照射され、膜質はプラズマCVD膜と同様になる。このようにして、図4で述べたのと同様に膜質はプラズマCVD膜と同様で、ステップカバレッジ及び段差埋め込み性に優れたCVD膜が形成される。

【0031】尚、本実施例では、反応室を6つの領域に分割したが、これは2つ以上であれば幾つでも構わない。また、成膜領域の種類を熱CVD領域とプラズマCVD領域の2種類にしたが、プラズマCVD領域を印加する高周波の周波数や印加電力によって2種以上設けても良い。

【0032】さらに、本実施例では、サセプター71を平面のターンテーブル状にし、上方に、シャワーインジェクターやシャワー電極を設けたが、サセプターを円筒或いは多角柱状にし、その外側面に基板を装着し、基板と対向してシャワー電極等を設けても同様の結果が得られる。

【0033】また、本実施例では、有機シランガスとして、珪酸エチル(TEOS:化学式 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)を用いたが、テトラメチルシラン(TMS:化学式 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)、テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、トリエトキシシラン(化学式 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{H}$)、トリシメチルアミノシラン(化学式 $\text{Si}(\text{H}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$)等のシリコン含有化合物を用いても同様の結果が得られる。

【0034】また、反応ガス中にオゾンが存在しなくても、酸素ラジカルやTEOS解離分子の寿命はかなり長いので、デューティー比の値を適当に選べば、同様の結果が得られる。さらに、反応ガス中に、シラン等のシリコン無機化合物やアンモニア等窒素化合物や、リン、ホウ素、砒素、アンチモン等の水素化合物や有機化合物を混

入させた場合にも同様の結果が得られる。

【0035】図7は、本発明の第3の実施例のプラズマ化学気相成長装置の概略を表す総断面図である。

【0036】イオン源空洞93には、流量調節器103で流量調節された酸素ガス O_2 と、流量調節器87で流量調節されたアルゴンガス Ar が供給され、圧力は、 $p=1\text{mTorr}$ に保たれている。また、マイクロ波電源84から、導波管85及び透過窓86を経由して、周波数2.54GHzのマイクロ波が供給されている。さらに、主電磁石コイル94の作る875ガウスの磁場によって、イオン源空洞93内では電子サイクロトロン共鳴(ECR)が起こっており、イオン化率の高い酸素プラズマが発生する。酸素イオンは主電磁石コイル94の発散磁界及び補助コイル96によって反応室95へ引き出され、基板106へ照射される。シリコン原料となるTEOSガスは、80℃に保たれた恒温容器112内に保温されたTEOS111から蒸発したTEOSガスを、流量調節器113で流量調節してTEOS導入口107から反応室へ導入される。また、流動調節器101で流量調節された酸素ガスが、オゾン発生器98を通過してオゾン含有酸素になり、オゾン導入口97から供給される。基板106は、サセプター109上に装着され、ヒーター110によって300℃に加熱されている。また、反応室の圧力は、流量調節器88によって流量調節され、 Ar 導入口108から供給される希釈用アルゴンガスと真空ポンプ105によって、約1mTorrに保たれている。

【0037】本実施例のプラズマCVD装置では、まず、イオン源空洞93内に酸素プラズマを発生させる。補助コイル96、96'に流す電流は、イオン源から基板に向かう磁場を発生させる向きで小さな値にしておき、酸素プラズマの照射が均一になる程度にしておく。また、反射磁石コイル102、102'に流す電流も、イオン源から基板に向かう磁場を発生させる向きで小さな値にしておく。この状態で、基板106表面に酸素イオンを照射させ、TEOSガスを供給すると、ECRプラズマ気相成長が起こり、膜質の良いプラズマCVD膜が形成される。を約10nm形成する。次に、補助コイル96、96'に流す電流の値を強くして、イオン源空洞出口付近にミラー型磁場が形成されるようにし、主電磁石コイル94、94'の発散磁界によってプラズマから流れ出す電子及びイオンが跳ね返るようにする。すると、基板106上には、TEOSガスとイオン源から拡散してくる酸素ラジカル、酸素分子等の中性粒子のみが供給され、熱CVD的な反応のみが起こり、ステップカバレッジの良い成膜が行われる。そこで、補助コイル96、96'に流す電流を1秒から10秒程度の周期で変化させると、基板106に照射される酸素イオン数が周期的に変化し、プラズマCVD膜と熱CVD膜が交互に形成され、さらに、熱CVD膜のプラズマCVD膜への

改質も行われて、図 4 と同様に、ステップカバレッジ及び段差埋め込み性に優れたプラズマ CVD が形成される。特に本実施例では、反応室圧力を 1 m T o r r 程度にしているので、アスペクト比の大きな溝の受け込みも可能になる。

【0038】尚、基板 106 に照射される酸素イオンを変化させる手段として、上記の例では補助コイル 94 によって形成されるミラー型磁場を用いたが、反射磁石 102、102' によって形成されるカスプ型磁場や、サセプター 109 に正の電圧を印加して形成される反跳電場を用いても良い。また、図 7 には示されていないが、機会的なシャッターを用いても同様の結果が得られる。但し、機械的シャッター等を用いて、酸素ラジカルの拡散を妨げるような構造にした場合には、オゾン発生器 98 を動作させて基板近傍にオゾンを供給し、熱化学気相成長を促進し、熱 CVD 膜の成長を促進するようにした方がよいのは言うまでもない。

【0039】また、上記実施例では、イオン源として電子サイクロトロン共鳴型 (ECR) イオン源を用いたが、酸素イオンの強度を変化させる事が出来れば、その形式によらず同様の結果が得られる。

【0040】また、本実施例では、有機シランガスとして、珪酸エチル (TEOS: 化学式 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を用いたが、テトラメチルシラン (TMS: 化学式 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)、ヘキサメチルジシラザン (HMD S)、トリエトキシシラン (化学式 $\text{Si}(\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_3$)、トリスジメチルアミノシラン (化学式 $\text{Si}(\text{H}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$) 等のシリコン含有化合物を用いても同様の結果が得られる。

【0041】さらに、反応ガス中に、シラン等のシリコン無機化合物やアンモニア等窒素化合物や、リン、ホウ素、砒素、アンチモン等の水素化合物や有機化合物を混入させた場合にも同様の結果が得られる。

【0042】図 8 は、本発明の第 4 のアルミ多層配線の層間絶縁膜平坦化法を表す縦断面図である。

【0043】本実施例では、まず、半導体素子等を形成した基板 115 上にアルミ配線 114 を形成する (図 8 (a))。次に、本発明の実施例 1 のプラズマ化学気相成長装置を用いて、図中 (b)、(c) のように、本発明の CVD 膜 116 をアルミ配線の膜厚より厚く形成する。レジスト 117 を塗布しハードベークする。レジスト 117 と本発明の CVD 膜 116 のエッチングレートが等しくなるように調整した反応性イオンエッチング法を用いて、エッチバックを行い、CVD 膜の表面が平坦になるようにする。すると、平坦化された層間膜 118 が出来上がる。

【0044】尚、本実施例では、平坦化のためにレジストを用いたが、ポリエチレンや有機 SOG 等を用いても

同等の結果が得られる。また、平坦化法として、研磨法を用いれば、基板全面に渡って良好な平坦性が得られる。

【0045】図 13 は、図 1 の実施例 1 のプラズマ化学気相成長装置を使用した、第 5 の実施例の動作の方法を示している。図 13 では、13.56 MHz 高周波電力、450 kHz 高周波電力、イオン電流密度、平均イオンエネルギーについて表している。但し、いずれの値も、それぞれの値の最大値で規格化してある。

【0046】本実施例の動作の方法では、図 13 の下から 1 段目及び 2 段目の様に、図 1 の 13.56 MHz と 450 kHz の 2 つの周波数の高周波電源 39、36 に、パルスジェネレータ 40 からパルスを送り、2 つの周波数の高周波の最大出力が逆位相になるようにして、シャワー電極 19 に電圧を印加している。すると、図 13 下から 3 段目および 4 段目の様に、イオン電流密度の変化は小さいが、平均イオンエネルギーは、450 kHz 高周波電力が最大の時に最大値を取り、13.56 MHz 高周波電力が最大の時に最小となるように出来る。これは、印加する高周波の周波数が高いと、プラズマと基板の間に生ずる電圧 (シース電圧) が減少する事による。このように、イオン電流密度を変えないで、イオンエネルギーのみを変化させた場合、イオン衝撃の強度は周期的に変化し、膜質の劣化が無く、段差被覆性および溝埋め込み性が改善される点では、実施例 1 と同様であるが、さらに、図 13 最上段の様に、膜成長速度の変化が 10% 程度に小さくできるという利点がある。

【0047】尚、本実施例では、図 1 の装置を用いたが、本発明の他の実施例で示した、図 6、図 7 の装置を用いても同様の結果を得る事が出来る。

【0048】尚、本実施例では、有機シランガスとして、珪酸エチル (TEOS: 化学式 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を用いたが、テトラメチルシラン (TMS: 化学式 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)、ヘキサメチルジシラザン (HMD S)、トリエトキシシラン (化学式 $\text{Si}(\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_3$)、トリスジメチルアミノシラン (化学式 $\text{Si}(\text{H}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$) 等のシリコン含有化合物を用いても同様の結果が得られる。

【0049】また、反応ガス中にオゾンが存在しなくても、酸素ラジカルや TEOS 解離分子の寿命はかなり長いので、デューティー比の値を適当に選べば、同様の結果が得られる。さらに、反応ガス中に、シラン等のシリコン無機化合物やアンモニア等窒素化合物や、リン、ホウ素、砒素、アンチモン等の水素化合物や有機化合物を混入させた場合にも同様の結果が得られる。

【0050】さらにまた、本実施例では、シャワー電極 19 に印加する高周波電力のみを変化させたが、パルスジェネレータ 40 の生成するパルスに同期して、高周波

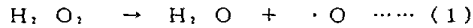
電力、反応室圧力、基板温度、ガス流量等を変化させると、より良好な段差被覆性が得られる。

【0051】図14は、本発明の第6の実施例のプラズマ化学気相成長装置の概略縦断面図である。本実施例の装置では、シリコン原料となる珪酸エチル（以下TEOSと呼ぶ）ガスは、この図では表されていないTEOSタンクから供給される液体状のTEOSを、マスフロー型の液体流量調節器175で流量調節し、蒸発器187で完全に気化させ、流量調節器176で流量調節されたヘリウムと混合されて生成される。オゾン含有酸素は、流量調節器174で流量調節された酸素を、無声放電型のオゾン発生器186に導入し、1～10%のオゾンを含ませて生成される。また、過酸化水素ガスは、恒温容器177内の液体過酸化水素185を流量調節器177で流量調節されたヘリウムでバブリングすることにより生成される。過酸化水素ガスの濃度は、恒温容器184の温度で調節されるが、本実施例では10～20℃の範囲で使用した。このようにして生成された、TEOSガス、オゾン含有酸素ガスおよび過酸化水素ガスは、TEOS導入口189、オゾン導入口188および酸化水素ガス導入口190からマニホールド208に導入される。マニホールド内では、これらのガスは混合され、ガス拡散板192に当たる事によって、ほぼ均一に拡散する。さらに、シャワー電極194に当たると、さらに均一に分散し、基板207の表面に吹き付けられる。基板207は、SiCサセプタ196上に装着され、石英板197を通して加熱ランプ198から光加熱され、200～450℃程度の温度に保持されている。シャワー電極194は、絶縁リング193によって他の部分と電気的に絶縁されており、RF発振器206で発生される13.56MHzの高周波が印加されている。排気管199は真空ポンプ201に接続されており、反応室195の圧力は、0.1～数十Torrに保持されている。

【0052】本実施例では、以上の様な装置を用いて、成膜温度200℃、成膜圧力10Torr、RFパワー100W、TEOS流量50SCCM、酸素(O₂)流量1SLM、オゾン濃度5%、過酸化水素(H₂O₂)流量0～5SCCMの成膜条件で絶縁膜を形成した。図16は種々の方法で形成した絶縁膜の、アルミ配線245上の縦断面形状を比較した図である。図16(a)は、従来のTEOSと酸素(O₂)のプラズマ気相成長法を用いた絶縁膜（以下TEOS/O₂系プラズマCVD膜と言う）、図16(b)は、本実施例の条件の内、過酸化水素(H₂O₂)流量が0SCCMの場合（つまり、オゾン含有酸素のみを用いた場合）、図16(c)は、本実施例の条件の内、過酸化水素(H₂O₂)流量が5SCCMの場合を示している。図16(a)と

(b)から、酸素の代わりにオゾン含有酸素を用いることにより、ステップカバレージがかなり改善されたことが判るが、アスペクト比が1.0を越えるスペースに於

いては、ボイド(鬆)249が生じることも判る。図16(c)から、オゾン含有酸素に加えてさらに過酸化水素ガス(H₂O₂)を添加することによって、アスペクト比が1.0を越えるスペースにおいてもボイド(鬆)の発生が無くなり、孤立アルミ配線の部分でもややフロー形状が形成されたことが判る。これらの結果は、添加された過酸化水素が、式(1)の様な化学式に従い分解し、



酸素ラジカル(・O)と水(H₂O)を生成し、これらがTEOSの重合を促進するため、図3で示した膜形成前駆体50の生成が促進され、高周波電力を印加されプラズマが照射されている状態でも膜形成前駆体擬液体層59は形成されるためであると考えられる。

【0053】尚、本実施例では、添加ガスとして過酸化水素を用いたが、水素(H₂)、水(H₂O)、炭化水素、アルコール、カルボニル化合物、カルボン酸等のように酸素と反応して水(H₂O)を生成する化合物を用いた場合、効果に差があるものの、同様の結果が得られた。また、過酸化水素を用いた場合、RF出力がゼロの場合も、過酸化水素を用いない場合に比べてフロー性の改善が認められた。また、本実施例では、有機シランガスとして、珪酸エチル(TEOS：化学式Si(OC₂H₅)₄)を用いたが、テトラメチルシラン(TMS：化学式Si(CH₃)₄)、テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、トリエトキシシラン(化学式SiH(OC₂H₅)₃)、トリスジメチルアミノシラン(化学式SiH(N(CH₃)₂)₃)等のシリコン含有化合物を用いても同様の結果が得られる。

【0054】図15は、本発明の第7の実施例のプラズマ化学気相成長装置の概略縦断面図である。本実施例の装置では、シリコン原料となる珪酸エチル（以下TEOSと呼ぶ）ガスは、この図では表されていないTEOSタンクから供給される、液体上のTEOSを、マスフロー型の液体流量調節器210で流量調節し、蒸発器222で完全に気化させ、流量調節器211で流量調節された窒素ガスと混合されて生成される。オゾン含有酸素は、流量調節器209で流量調節された酸素ガスを無声放電型のオゾン発生器221に導入し、1～10%のオゾンを含ませて生成される。また、過酸化水素ガスは、恒温容器219内の液体過酸化水素220を流量調整器212で流量調節されたヘリウムでバブリングすることにより生成される。過酸化水素ガスの濃度は、恒温容器219の温度で調節されるが、本実施例では10～20℃の範囲で使用した。このようにして生成された、TEOSガス、オゾン含有酸素ガスおよび過酸化水素ガスは、TEOS導入口224、オゾン導入口223および過酸化水素ガス導入口225からマニホールド244

に導入される。マニホールド内では、これらのガスは混合され、ガス拡散板 2 2 7 に当たる事によって、ほぼ均一に拡散する。さらに、シャワー電極 2 2 9 に当たると、さらに均一に分散し、基板 2 4 3 の表面に吹き付けられる。基板 2 4 3 は、SiC サセプタ 2 3 1 上に装着され、石英板 2 3 2 を通して加熱ランプ 2 3 3 から光加熱され、200～450℃程度の温度に保持されている。排気管 2 3 4 は真空ポンプ 2 3 6 に接続されており、反応室 2 3 0 の内部の圧力は、0.1～数十 Torr に保持されている。シャワー電極 2 2 9 は、絶縁リング 2 2 8 によって他の部分と電気的に絶縁されており、RF 発振器 2 4 1 で発生される 13.56 MHz の高周波が印加されている。この RF 発振器 2 4 1 の出力は、パルス発生器 2 4 2 で発生されるパルスによって制御されており、周期的に ON・OFF したり、強度が変化したりする。

【0055】本実施例では、以上の様な装置を用いて、成膜温度 350℃、成膜圧力 10 Torr、RF 周波数 13.56 MHz、RF パワー 100 W、パルス周波数 1 Hz、デューティー比 D = 30%、TEOS 流量 50 SCCM、酸素 (O₂) 流量 1 SLM、オゾン濃度 5%、過酸化水素 (H₂O₂) 流量 0～5 SCCM の成膜条件で絶縁膜を形成した。図 17 は本実施例の成膜条件で形成した絶縁膜の、アルミ配線 2 5 1 上の縦断面形状を示している。図から、本実施例によれば、アスペクト比が 1.0 を越えるスペース部を埋め込むだけでなく、フロー形状が得られ、滑らかな表面状態を有する絶縁膜が得られることが判る。

【0056】尚、本実施例では、RF 発振器の周波数として 13.56 MHz を用いたが、本発明の実施例 1 と同様に、450 Hz 等の低周波を加えるとさらに良い結果が得られる。また、本実施例では、パルス発生器を用いて RF パワーの ON・OFF を行ったが、図 6 の様な装置を用いて、プラズマの照射・非照射の状態を繰り返しても同様の結果が得られる。また、本実施例では、有機シランガスとして、珪酸エチル (TEOS: 化学式 Si(OC₂H₅)₄) を用いたが、テトラメチルシラン (TMS: 化学式 Si(CH₃)₄)、テトラメチルシクロテトラシロキサン (TMCTS)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS)、ヘキサメチルジシラザン (HMDS)、トリエトキシシラン (化学式 SiH(OC₂H₅)₃)、トリスジメチルアミノシラン (化学式 SiH(N(CH₃)₂)₃) 等のシリコン含有化合物を用いても同様の結果が得られる。

【0057】図 18 は、本発明の第 8 の実施例のプラズマ化学気相成長装置の概略縦断面図である。本実施例の装置では、シリコン原料となるオクタメチルシクロテトラシロキサン (以下 OMCTS と呼ぶ。化学式は、Si₈O₁₀H₁₈ である。) ガスは、この図では表されていない OMCTS タンクから供給される、液体状の OM

CTS を、マスフロー型の液体流量調節器 2 5 5 で流量調節し、蒸発器 2 6 5 で完全に気化させ、流量調節器 2 5 6 で流量調節された窒素ガスと混合されて生成される。オゾン含有酸素は、流量調節器 2 5 4 で流量調節された酸素ガスを無声放電型のオゾン発生器 2 6 4 に導入し、0.1～1.0% のオゾンを含むように生成される。また、アンモニアガスは、この図では表されていない HN₃ ガスボンベから供給され、流量調整器 2 5 7 で流量調節される。このようにして生成された OMCTS ガス、オゾン含有酸素ガスおよびアンモニアガスは、OMCTS 導入口 2 6 7、オゾン導入口 2 6 8 および NH₃ 導入口 2 6 6 からマニホールド 2 6 9 に導入される。マニホールド内では、これらのガスは混合され、ガス拡散板 2 7 1 に当たる事によって、ほぼ均一に拡散する。さらに、シャワー電極 2 7 3 に当たると、さらに均一に分散し、基板 2 7 5 の表面に吹き付けられる。基板 2 7 5 は、SiC サセプタ 2 7 6 上に装着され、石英板 2 7 7 を通して加熱ランプ 2 7 8 から光加熱され、200～450℃程度の温度に保持されている。排気管 2 7 9 は真空ポンプ 2 8 1 に接続されており、反応室 2 7 4 の内部の圧力は、0.1～数十 Torr の適当な値に保持されている。シャワー電極 2 7 3 は、絶縁リング 2 7 2 によって他の部分と電気的に絶縁されており、RF 発生器 2 8 6 で発生される 13.56 MHz の高周波が印加されている。この RF 発振器 2 8 6 の出力は、パルス発生器 2 8 7 で発生されるパルスによって制御されており、周期的に ON・OFF したり、強度が変化したりする。

【0058】本実施例では、以上の様な装置を用いて、成膜温度 300℃、成膜圧力 1.0 Torr、RF 周波数 13.56 MHz、RF パワー 300 W、パルス周波数 0.2 Hz (パルス周期 5 秒)、デューティー比 D = 20%、OMCTS 流量 50 SCCM、酸素 (O₂) 流量 0.1 SLM、オゾン濃度 1%、アンモニア (NH₃) 流量 1.0 SLM の成膜条件で絶縁膜を形成した。

【0059】結果として約 1200 オングストローム/min の膜成長速度が得られ、ステップカバレッジは、90% 以上であった。また、その組成は、窒素含有率が 5～25% の SiON であり、膜中水分量も 1% 以下で、良好な絶縁膜である事が判った。

【0060】本実施例の絶縁膜の成膜機構は以下のように説明される。まず、RF パワーが OFF の状態で、オゾンと OMCTS の熱 CVD 反応が行われる。この反応で形成されるのは、水分をかなり多く含んだ SiO₂ 膜である。次に、RF パワーが ON になると、アンモニアプラズマが発生する。熱 CVD 反応で形成された SiO₂ 膜は、このアンモニアプラズマに曝されると窒素イオンが注入され、窒化されるものと考えられる。RF パワーが ON の時間は、同時にプラズマ CVD 反応も生じており、反応ガス中に Si、O、N、H が含まれるので S

iON膜が形成される。本実施例では、オゾンとOMCTSの熱CVD反応のデポレートが約1000オングストローム/min、RFパワーをONにしたプラズマCVD反応のデポレートが2000オングストローム/minであり、RFパワーOFFの時間が4秒であるので、約125オングストロームの膜厚のSiO₂膜をアンモニアプラズマに曝した事になる。本発明の発明者は、この程度の膜厚のSiO₂膜が、アンモニアプラズマで容易に窒化される事を確認しており、しかも、RFパワーのON・OFFにより、膜厚方向に組成分布や膜質分布がほとんど生じない事も確認している。

【0061】尚、本実施例では、RF発振器の周波数として13.56MHzを用いたが、本発明の実施例1と同様に、450Hz等の低周波を加えるとさらに良い結果が得られる。また、本実施例では、パルス発生器を用いてRFパワーのON・OFFを行ったが、図6の様な装置を用いて、プラズマの照射・非照射の状態を繰り返しても同様の結果が得られる。また、本実施例では、有機シランガスとして、オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)を用いたが、珪酸エチル(TEOS: Si(OC₂H₅)₄)、テトラメチルシラン(TMS: Si(CH₃)₄)、テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、トリエトキシシラン(SiH(OC₂H₅)₃)等のシリコン含有化合物を用いても同様の結果が得られる。また、有機シランガスとして、トリスジメチルアミノシラン(SiH(N(CH₃)₂)₃)やトリスジエチルアミノシラン(SiH(N(C₂H₅)₂)₃)など、Si-N結合を有する化合物を用いると、窒素含有率を上げる事が出来る。また、本実施例では窒素を注入するプラズマを発生させるガスとして、アンモニア(NH₃)を用いたが、N₂やN₂とH₂の混合ガスなどでも同様の効果が得られる。

【0062】図19は、本発明の第9の実施例のプラズマ化学気相成長装置の概略を表す縦断面図である。

【0063】イオン源空洞305には、流量調節器288で流量調節されたアンモニアガスNH₃と、流量調節器289で流量調節された笑気ガスN₂Oと、流量調節器290で流量調節された窒素ガスN₂が供給され、圧力は、p=100mTorrに保たれている。また、マイクロ波電源300から、導波管299及び透過窓298を経由して、周波数2.45GHzのマイクロ波が供給されている。さらに、主電磁石コイル303の作る875ガウスの磁場によって、イオン源空洞305内では電子サイクロトロン共鳴(ECR)が起こっており、イオン化率の高いプラズマが発生する。ここで生成される酸素イオン、窒素イオン、水素イオンは主電磁石303の発散磁界及び補助コイル1.304によって反応室309へ引き出され、グリッド307の隙間を通り抜けて、基板310へ照射される。グリッド307は、印加

する電圧によってイオンを跳ね返したり、通過させたりするシャッターの役目をしている。

【0064】シリコン原料となるTDEASガスは、80℃に保たれた恒温容器317内に保温されたTDEAS(液体)318から蒸発したTDEASガスを、流量調節器292で流量調節し、流量調節器291で流量調節された窒素ガスと混合されて、ソースガス導入口308から反応室へ導入され、基板表面へ吹き付けられる。ここで、TDEAS318の入っている恒温容器317からソースガス導入口308につながる配管とソースガス導入口308は、80℃以上の一定温度に保たれている。基板310は、サセプター312上に装着され、ヒーター315によって300℃に加熱されている。また、反応室の圧力は、真空ポンプ316によって、約1mTorrに保たれている。

【0065】本実施例のプラズマCVD装置では、まず、マイクロ波電源300を動作させ、主電磁石コイルにより875ガウスの磁場を発生させ、ECR共鳴を生じさせて、イオン源空洞305内に窒素ガス、アンモニアガス、および笑気ガスからなるプラズマを発生させる。補助コイル1.304および補助コイル2.311に流す電流は、イオン源から基板に向かう磁場を発生させる向きで小さな値にしておき、プラズマの照射が均一になる程度にしておく。また、グリッド307には正の電圧を印加して、プラズマ中に存在する、酸素イオンO⁺、窒素イオンN⁺、水素イオンH⁺などの正に帯電したイオンが、正の電界によって反跳され、基板310に照射されないようにしておく。この状態では、基板310表面には、イオン源空洞305内のプラズマ中で生成された中性の活性種(ラジカル)や分子のみが供給される。ここで、TDEASガスを供給すると、中性活性種(ラジカル)により活性化された熱化学反応が起こり、ステップカバレッジの良いSiON膜が形成される。本実施例では、この熱化学反応によるSiON膜を約10nm形成した。次に、グリッド307に印加する電圧をゼロあるいは負の小さな値にし、正に帯電したイオンが、基板310の表面に照射されるようにする。すると、熱化学反応で形成されたSiON膜は、イオン衝撃を受ける事により膜中の水分や炭素が脱離し、プラズマCVD膜と同等の膜質を有する、膜質の良いSiON膜となる。また、基板表面ではプラズマ化学反応も起こっており、プラズマCVD・SiON膜も同時に形成される。そこで、グリッド307に印加する電圧を、1秒から10秒程度の周期で変化させると、基板310に照射されるイオン数が周期的に変化し、熱化学反応による熱CVD・SiON膜の形成と、プラズマCVD・SiON膜への改質が交互に行われる事になる。その結果、ステップカバレッジ及び段差埋め込み正に優れたプラズマCVD・SiON膜が形成される。特に本実施例では、反応室圧力を1mTorr程度にしているので、アスベ

クト比の大きな溝の埋め込みも可能である。

【0066】尚、基板310に照射されるイオンを変化させる手段として、上記の例ではグリッド307に正電圧を印加する事による反跳電界を用いたが、補助コイル1・304によるミラー型磁場や、補助コイル2・311によって形成されるカスプ型磁場や、バイアス印加電源313からサセプター312に正の電圧を印加して形成される反跳電場を用いても良い。また、図19には示されていないが、機械的なシャッターを用いても同様の結果が得られる。但し、機械的なシャッター等を用いて、ラジカルを拡散を妨げるような構造にした場合には、ラジカル発生器を用いて基板近傍にラジカルを供給し、熱化学気相成長を促進し、熱CVD膜の成長を促進するようにした方がよいのは言うまでもない。

【0067】また、上記実施例では、イオン源として電子サイクロトロン共鳴型(ECR)イオン源を用いたが、イオンの強度を変化させる事が出来れば、その形式によらず同様の結果が得られる。

【0068】また、本実施例では、有機シランガスとして、トリスジエチルアミノシラン(TDEAS: 化学式 $\text{SiH}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$)を用いたが、珪酸エチル(TEOS: 化学式 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、テトラメチルシラン(TMS: 化学式 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)、テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(OMCTS)、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、トリエトキシシラン(化学式 $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、トリスジメチルアミノシラン(化学式 $\text{SiH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$)等のシリコン含有化合物を用いても同様の結果が得られる。

【0069】さらに、反応ガス中に、シラン等のシリコン無機化合物やアンモニア等窒素化合物や、リン、ホウ素、砒素、アンチモン等の水素化合物や有機化合物を混入させた場合にも同様の結果が得られる。また、本実施例では、プラズマを発生させるガスとして、アンモニア(NH_3)を用いたが、 N_2 や N_2 と H_2 の混合ガスなどでも同様の効果が得られる。

【0070】

【発明の効果】以上説明したように本発明の化学気相成長法は、基板表面へのプラズマ照射強度を周期的に変化させながら、優れたステップカバレッジを持つオゾンとTEOSの熱CVD膜の形成と、その熱CVD膜のプラズマCVD膜と同等な膜質への改質、および、プラズマTEOS・CVD膜の形成を繰り返して行うため、微細でアスペクト比の大きい溝を埋め込む事が可能なほど優秀なステップカバレッジを有し、膜中水分量や膜中ストレスが小さく、良好な膜質を有するプラズマCVD膜の形成が可能になる効果がある。また、本発明の化学気相成長法は、原料ガスとして、有機シランとオゾンの他に、過酸化水素等の添加ガスを含むため、埋め込み性お

よびフロー性の優れた絶縁膜の形成が可能になる。

【0071】また、本発明の化学気相成長装置は、有機シランを供給する機構と、酸素あるいはオゾン含有酸素を供給する機構と、プラズマ発生強度を周期的に変化させる機構、或いは、1つの反応容器内に設けられたプラズマ強度の異なる複数のプラズマ照射機構と、この複数のプラズマ照射機構の間で基板を移動させる機構、或いは、プラズマ照射強度を周期的に変化させるための機械的或いは電磁的なシャッターとを有しているため、本発明のプラズマ化学気相成長法を効果的に実現できる。また、本発明の化学気相成長装置は、過酸化水素、水素、水、炭化水素、アルコール、カルボニル化合物、カルボン酸の内の少なくとも1種類をガス状態にして供給する機構とを有しており、本発明の化学気相成長法を効果的に実現できる。

【0072】また、本発明の多層配線の製造方法は、有機シランと酸素あるいはオゾンと過酸化水素等の添加ガスを原料とする本発明記載の化学気相成長法を用いるか、あるいは、有機シランと酸素あるいはオゾンを原料ガスとし、基板表面へのプラズマ照射強度を周期的に変化させる、本発明記載のプラズマ化学気相成長法を用い、金属配線間に空隙(ボイド)の発生の無い絶縁膜を、金属配線の高さ以上の膜厚だけ形成する工程を含むため、シリカ塗布膜を用いる従来の多層配線の製造方法に比べ、層間膜中の水分量が大幅に減少し、耐クラック性の向上、ストレスマイグレーションの低減、スルーホール導通特性の向上等が図られる。また、本発明の多層配線の製造方法の工程数は、従来の方法に比べて著しく減少しているので、歩留りが向上し、コストが低減されるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例を表すプラズマ化学気相成長装置の概略縦断面図。

【図2】図1のプラズマ化学気相成長装置の動作を、印加高周波電力、酸素イオン数、オゾン濃度の時間変化について表す図。

【図3】本発明の原理の概略を表すモデル図。

【図4】図2のような動作を行った際の、時間経過と膜の成長過程を表す縦断面図。

【図5】図2のような動作を行った際の、高周波オン時間(t_{on})の割合(デューティーD)と膜成長速度、ステップカバレッジ、OH基の吸収係数の関係図。

【図6】本発明の第2の実施例2のプラズマ化学気相成長装置の反応室の概略平面図及び縦断面図。

【図7】本発明の第3の実施例のプラズマ化学気相成長装置の概略を表す縦断面図。

【図8】本発明の第4の実施例のアルミ多層配線の層間絶縁膜平坦化法を表す縦断面図。

【図9】従来のプラズマ気相成長装置の概略図。

【図10】プラズマ化学気相成長法と、オゾンとTEO

S の熱化学気相成長法とを交互に作用する従来の方法における、シャワー電極に印加される高周波電力と、プラズマ中の酸素イオン数と、原料ガス中のオゾン濃度の、成膜時間に対する変化図。

【図 1 1】プラズマ化学気相成長法とオゾン熱化学気相成長法を交互に行った場合の膜成長を表す縦断面図。

【図 1 2】プラズマ化学気相成長法とシリカ塗布法を用いた、従来の多層配線用平坦化絶縁膜の形成方法を示す縦断面図。

【図 1 3】図 1 の第 1 の実施例のプラズマ化学気相成長装置を使用した、第 5 の実施例の動作の方法を示す高周波電力等の時間変化図。

【図 1 4】本発明の第 6 の実施例のプラズマ化学気相成長装置の概略を表す縦断面図。

【図 1 5】本発明の第 7 の実施例のプラズマ化学気相成長装置の概略を表す縦断面図。

【図 1 6】本発明の第 6 の実施例のプラズマ気相成長法を用いて形成された絶縁膜のステップカバレッジを表す縦断面図。

【図 1 7】本発明の第 7 の実施例のプラズマ気相成長法を用いて形成された絶縁膜のステップカバレッジを表す縦断面図。

【図 1 8】本発明の第 8 の実施例のプラズマ化学気相成長装置の概略を表す縦断面図。

【図 1 9】本発明の第 9 の実施例のプラズマ化学気相成長装置の概略を表す縦断面図。

【符号の説明】

1, 2 流量調節器

3 液体流量調節器

4, 5 流量調節器

6 ~ 10 バルブ

11 オゾン発生器

12 蒸発器

13 オゾン導入口

14 TEOS 導入口

15 マニホールド

16 He 導入口

17 ガス拡散板

18 絶縁リング

19 シャワー電極

20 反応室

21 SiC サセプター

22 石英板

23 加熱ランプ

24 排気管

25 バタフライバルブ

26 真空ポンプ

27 パルスモーター

28 基板

29 温度センサー

30 圧力センサー

31 バルブ開度調節器

32 加熱ランプコントローラー

33 プリアンプ

34 プリアンプ

35 ローパスフィルター

36 450 kHz 高周波電源

37 マッチングボックス

38 ハイパスフィルター

39 13.56 MHz 高周波電源

40 パルスジェネレーター

41 プロセスコントローラー

42 オゾン分子数の変化

43 酸素イオン数の変化

44 高周波電力の変化

45 電子

46 TEOS 解離分子

47 酸素イオン

48 酸素イオンのドリフト

49 TEOS 解離分子の拡散

50 膜形成前駆体

51 形成膜

52 基板

53 TEOS の拡散

54 TEOS

55 酸素ラジカル

56 オゾン分子

57 酸素ラジカルの拡散

58 オゾン分子の拡散

59 膜形成前駆体擬液体層

60 第 1 のプラズマ CVD 膜

61 アルミ配線

62 第 1 の熱 CVD 膜

63 第 2 のプラズマ CVD 膜

64 第 2 のプラズマ CVD 膜成長前の形成膜

65 第 2 の熱 CVD 膜

66 第 2 のプラズマ CVD 膜成長後の形成膜

67 第 3 のプラズマ CVD 膜

68 第 3 のプラズマ CVD 膜成長前の形成膜

69 基板

70 熱 CVD 領域

71 サセプター

72 反応室

73 TEOS 導入口

74 酸素導入口

75 オゾン導入口

76 絶縁体

77 RF 導入端子

78 シャワー電極

50 79 回転軸

80 ヒーター
 81 シャワーインjekター
 82 絶縁リング
 83 ガス分散板
 166 プラズマCVD領域
 84 マイクロ波電源
 85 導波管
 86 透過窓
 87 流量調整器
 88 流量調整器
 89 バルブ
 90 バルブ
 91 Ar導入口
 92 O₂導入口
 93 イオン源空洞
 94, 94' 主電磁石コイル
 95 反応室
 96, 96' 補助コイル
 97 オゾン導入口
 98 オゾン発生器
 99 バルブ
 100 バルブ
 101 流量調節器
 102, 102' 反射磁石コイル
 103 流量調節器
 104 排気管
 105 真空ポンプ
 106 基板
 107 TEOS導入口
 108 Ar導入口
 109 サセプター
 110 ヒーター
 111 TEOS
 112 恒温容器
 113 流量調節器
 164 コイル駆動電源
 168 バイアス印加装置
 114 アルミ配線
 115 基板
 167 本発明のCVD膜(途中経過)
 116 本発明のCVD膜
 117 レジスト
 118 平坦化された層間膜
 119 流量調整器
 120 流量調整器
 121 バルブ
 122 バルブ
 123 流量調節器
 124 バルブ
 125 流量調節器

126 バルブ
 127 バルブ
 128 流量調節器
 129 13.56MHz高周波電源
 130 ハイパスフィルター
 131 TEOS
 132 パプラー
 133 450kHz高周波電源
 134 ローパスフィルター
 10 135 マッチングボックス
 136 マニホールド
 137 酸素・オゾン導入口
 138 TEOS導入口
 139 He導入口
 140 ガス拡散板
 141 絶縁リング
 142 シャワー電極
 143 反応室
 144 SiCサセプター
 20 145 石英板
 146 加熱ランプ
 147 基板
 148 排気管
 149 真空ポンプ
 165 オゾン発生器
 150 オゾン濃度の時間変化
 151 酸素イオン数の変化
 152 高周波電力の変化
 153 アルミ配線
 30 154 第1のプラズマCVD膜
 155 第1の熱CVD膜
 156 第2のプラズマCVD膜
 158 アルミ配線
 159 プラズマCVD膜
 160 シリカ塗布膜(1回塗布)
 161 シリカ塗布膜(複数回塗布)
 162 エッチバック後シリカ塗布膜
 163 プラズマCVD膜
 169 13.56MHz高周波電力の変化
 40 170 450kHz高周波電力の変化
 171 イオン電流密度の変化
 172 平均イオンエネルギーの変化
 173 成長速度の変化
 174 流量調節器
 175 液体流量調節器
 176~178 流量調節器
 179~183 バルブ
 184 恒温容器
 185 過酸化水素(H₂O₂)
 50 186 オゾン発生器

1 8 7 蒸発器
 1 8 8 オゾン導入口
 1 8 9 T E O S 導入口
 1 9 0 H₂ O₂ 導入口
 1 9 1 H e 導入口
 1 9 2 ガス拡散板
 1 9 3 絶縁リング
 1 9 4 シャワー電極
 1 9 5 反応室
 1 9 6 S i C サセプター
 1 9 7 石英板
 1 9 8 加熱ランプ
 1 9 9 排気管
 2 0 0 バタフライバルブ
 2 0 1 真空ポンプ
 2 0 2 バルスモーター
 2 0 3 バルブ開度調節器
 2 0 4 圧力センサー
 2 0 5 プリアンプ
 2 0 6 R F 発振器
 2 0 7 基板
 2 0 8 マニホールド
 2 0 9 流量調節器
 2 1 0 液体流量調節器
 2 1 1 ~ 2 1 3 流量調節器
 2 1 4 ~ 2 1 8 バルブ
 2 1 9 恒温容器
 2 2 0 過酸化水素 (H₂ O₂)
 2 2 1 オゾン発生器
 2 2 2 蒸発器
 2 2 3 オゾン導入口
 2 2 4 T E O S 導入口
 2 2 5 H₂ O₂ 導入口
 2 2 6 H e 導入口
 2 2 7 ガス拡散板
 2 2 8 絶縁リング
 2 2 9 シャワー電極
 2 3 0 反応室
 2 3 1 S i C サセプター
 2 3 2 石英板
 2 3 3 加熱ランプ
 2 3 4 排気管
 2 3 5 バタフライバルブ
 2 3 6 真空ポンプ
 2 3 7 バルスモーター
 2 3 8 バルブ開度調節器
 2 3 9 圧力センサー
 2 4 0 プリアンプ
 2 4 1 R F 発振器
 2 4 2 バルス発生器

2 4 3 基板
 2 4 4 マニホールド
 2 4 5 アルミ配線
 2 4 6 T E O S / O₂ 系 C V D 膜
 2 4 7 本実施例の絶縁膜 (H₂ O₂ 流量 = 0 S C C M)
 2 4 8 本実施例の絶縁膜 (H₂ O₂ 流量 = 5 S C C M)
 2 4 9 ボイド (鬆)
 10 2 5 0 基板
 2 5 1 アルミ配線
 2 5 2 本実施例の絶縁膜
 2 5 3 基板
 2 5 4 流量調節器
 2 5 5 液体流量調節器
 2 5 6 ~ 2 5 8 流量調節器
 2 5 9 ~ 2 6 3 バルブ
 2 6 4 オゾン発生器
 2 6 5 蒸発器
 20 2 6 6 N H₃ 導入口
 2 6 7 O M C T S 導入口
 2 6 8 オゾン導入口
 2 6 9 マニホールド
 2 7 0 N₂ 導入口
 2 7 1 ガス拡散板
 2 7 2 絶縁リング
 2 7 3 シャワー電極
 2 7 4 反応室
 2 7 5 基板
 30 2 7 6 S i C サセプター
 2 7 7 石英板
 2 7 8 加熱ランプ
 2 7 9 排気管
 2 8 0 バタフライバルブ
 2 8 1 真空ポンプ
 2 8 2 バルスモーター
 2 8 3 バルブ開度調節器
 2 8 4 圧力センサ
 2 8 5 プリアンプ
 40 2 8 6 R F 発振器
 2 8 7 バルス発生器
 2 8 8 ~ 2 9 2 流量調節器
 2 9 3 ~ 2 9 7 バルブ
 2 9 8 透過窓
 2 9 9 導波管
 3 0 0 マイクロ波電源
 3 0 1 N₂ 導入口
 3 0 2 N H₃ , N₂ O 導入口
 3 0 3 主磁石コイル
 50 3 0 4 補助コイル 1

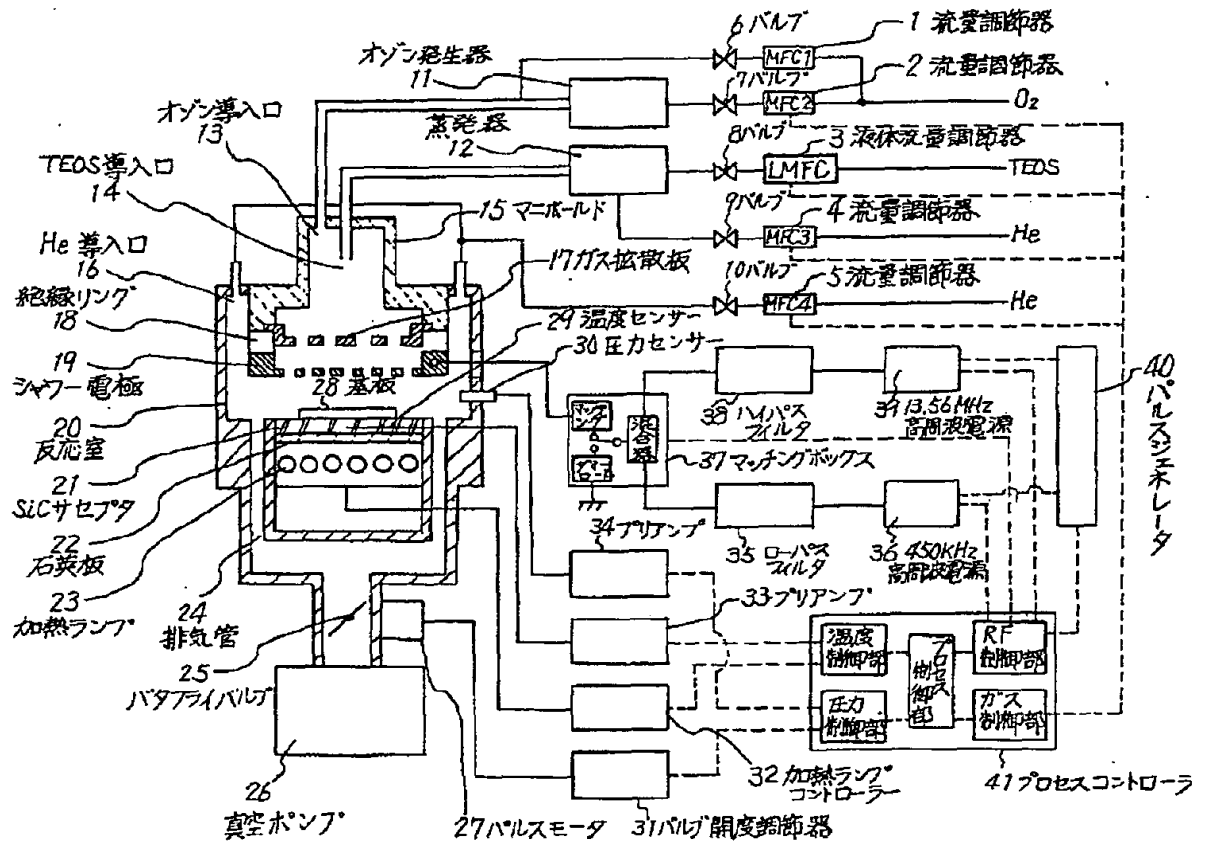
27

28

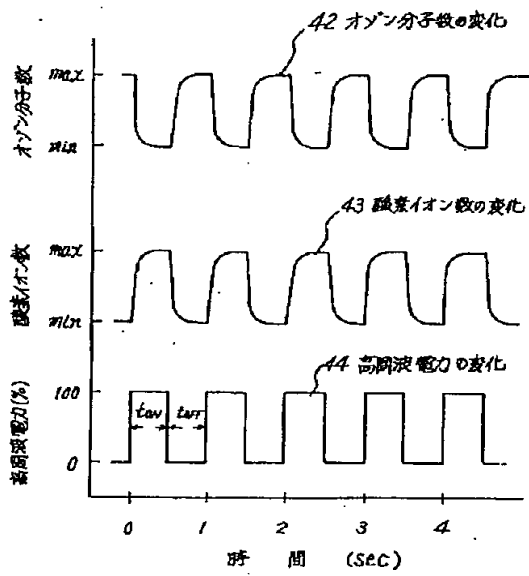
- 305 イオン源空洞
- 306 グリッド電圧制御電源
- 307 グリッド
- 308 ソースガス導入口
- 309 反応室
- 310 基板
- 311 補助コイル2

- 312 サセプタ
- 313 バイアス印加電源
- 314 排気管
- 315 ヒーター
- 316 真空ポンプ
- 317 恒温容器
- 318 TDEAS

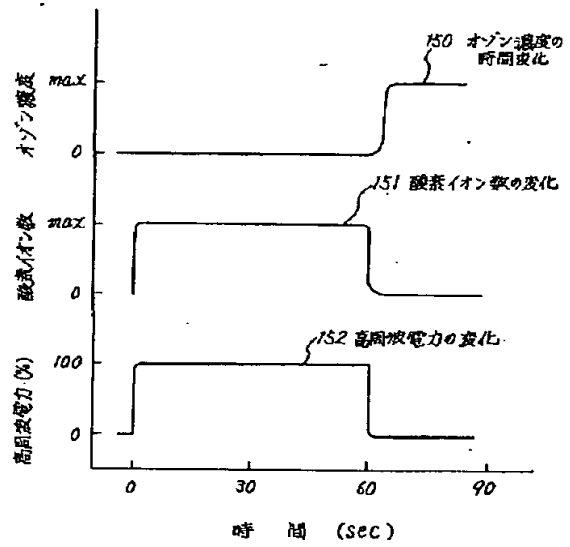
【図1】



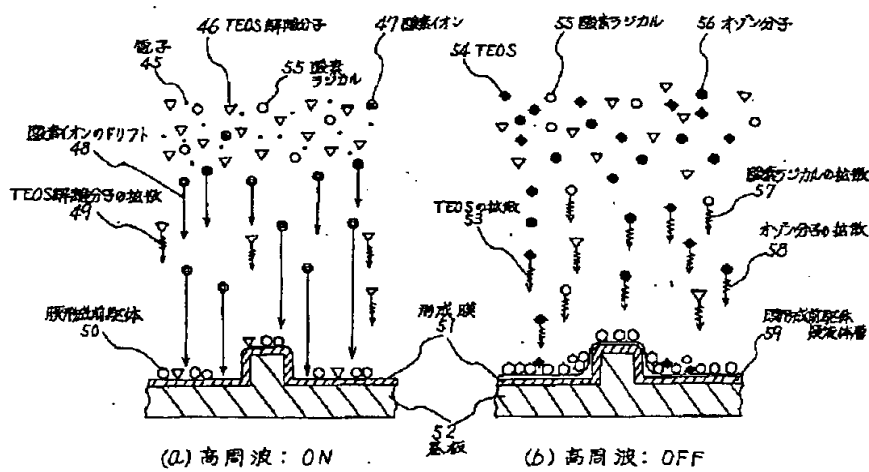
【図 2】



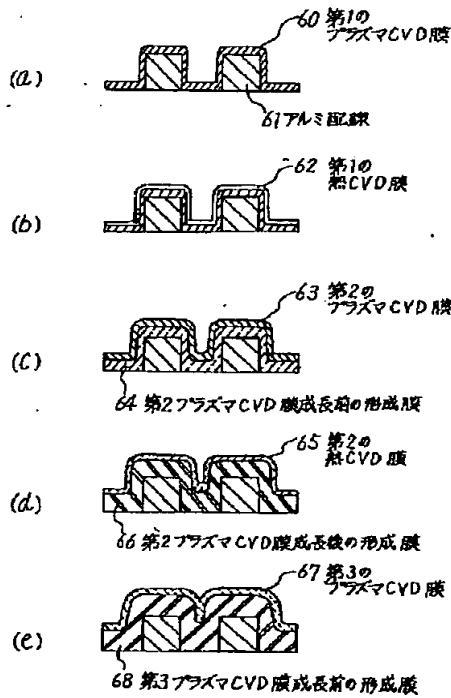
【図 10】



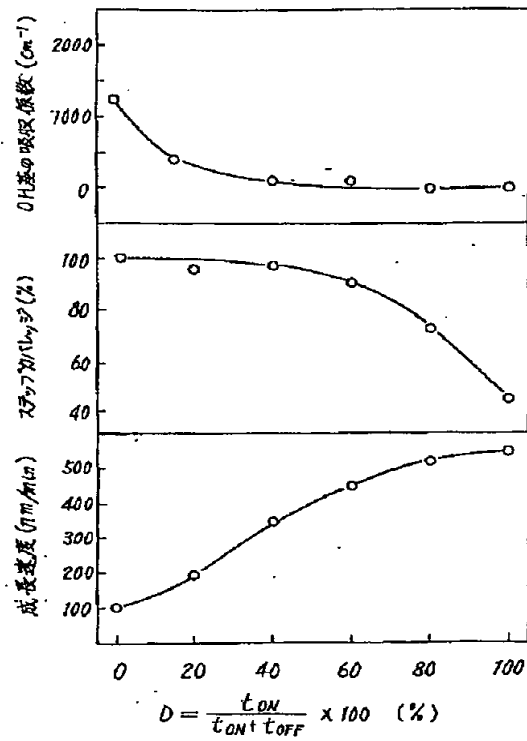
【図 3】



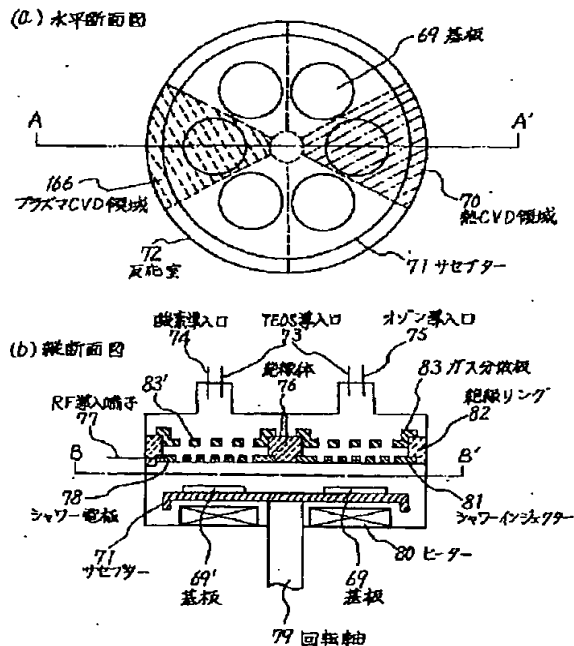
【図 4】



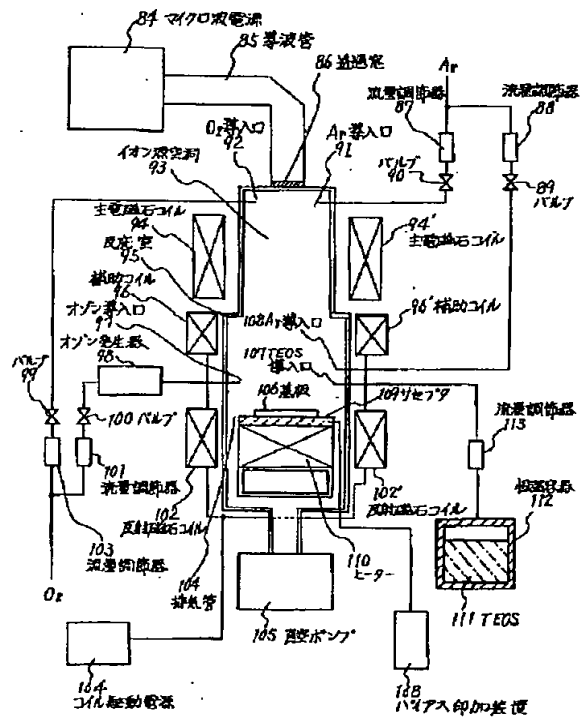
【図 5】



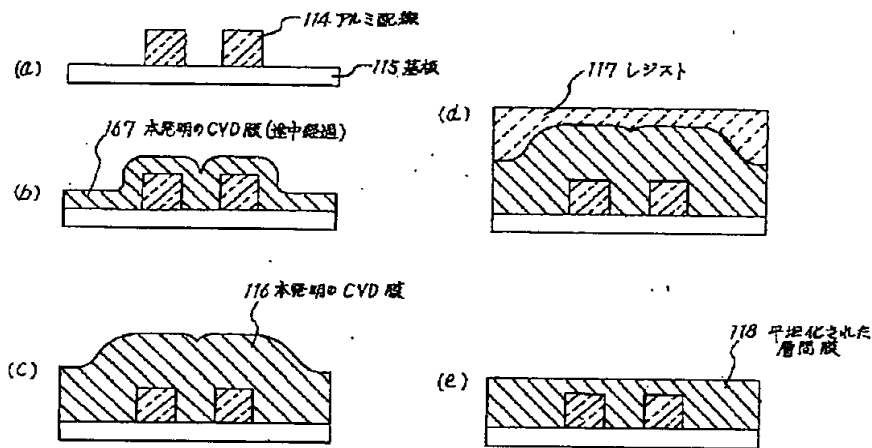
【図 6】



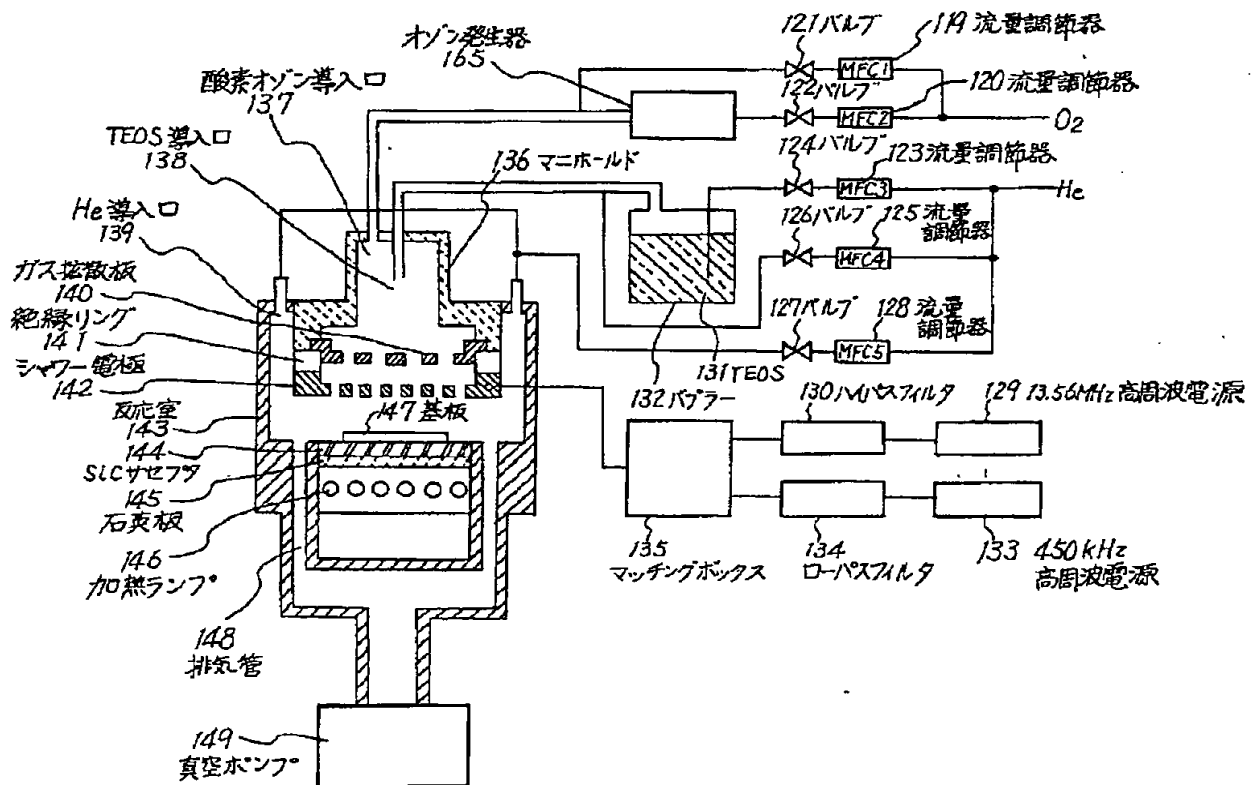
【図 7】



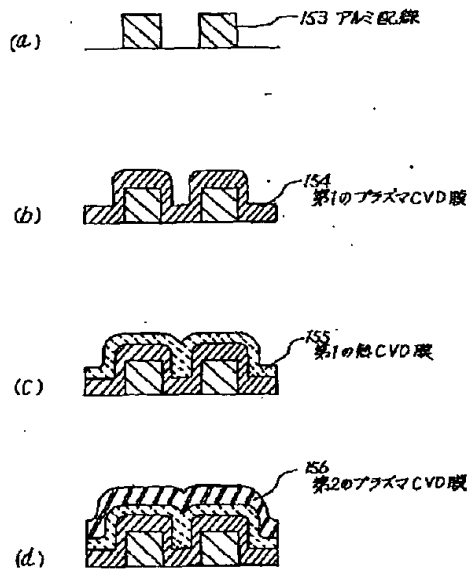
【 図 8 】



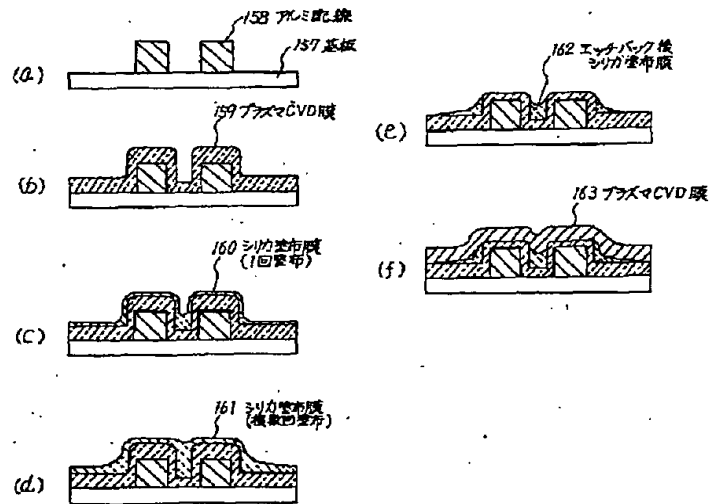
【 図 9 】



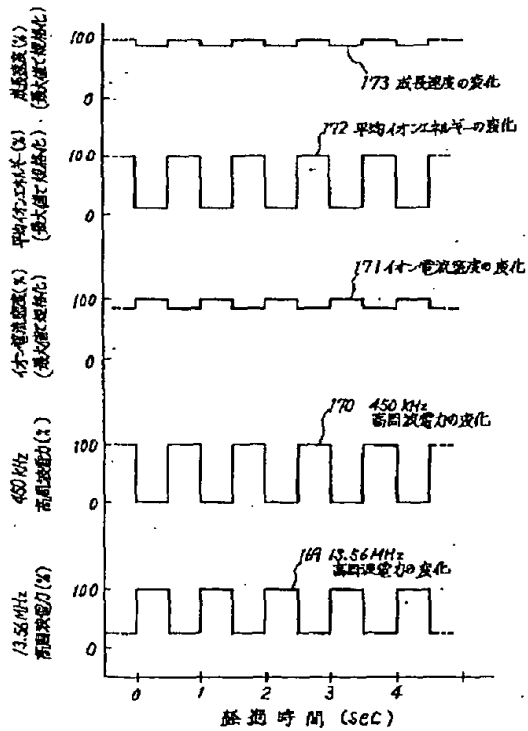
【図 1 1】



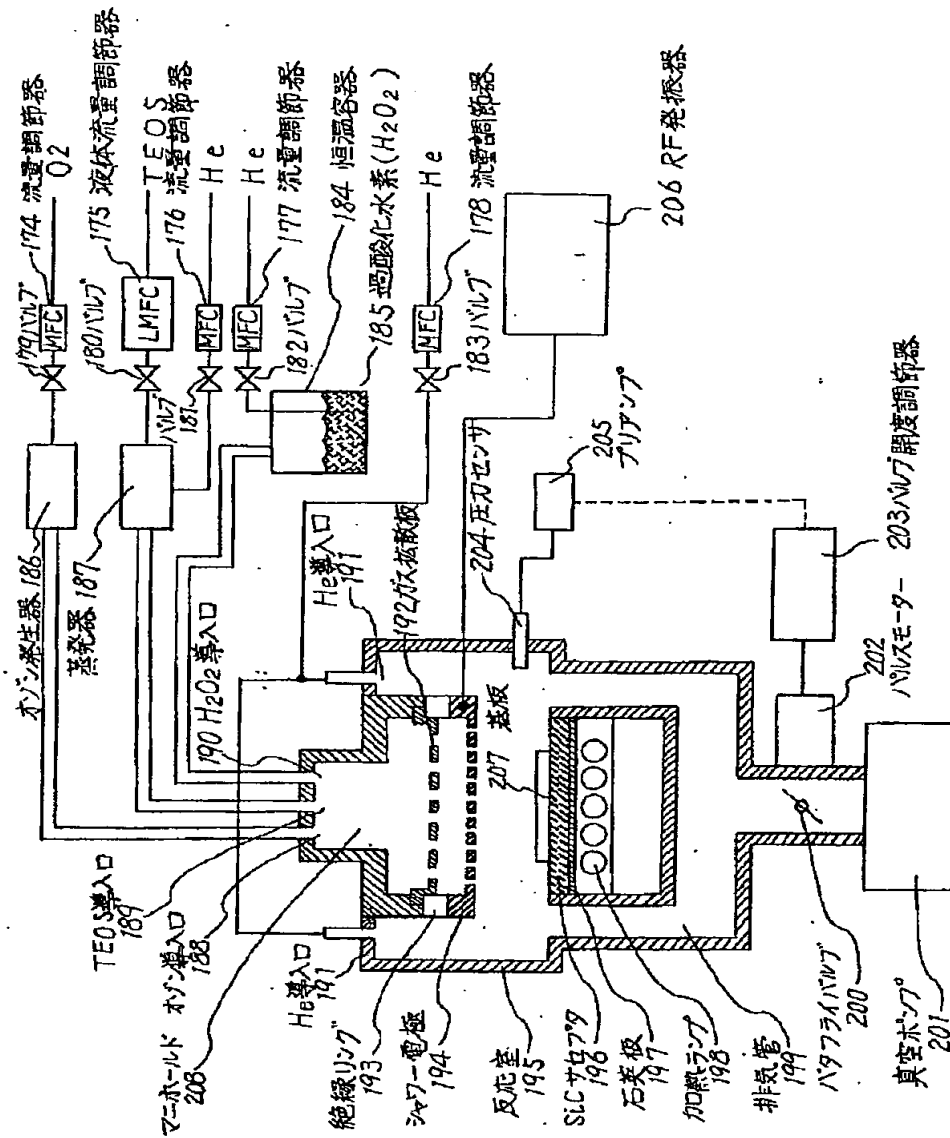
【図 1 2】



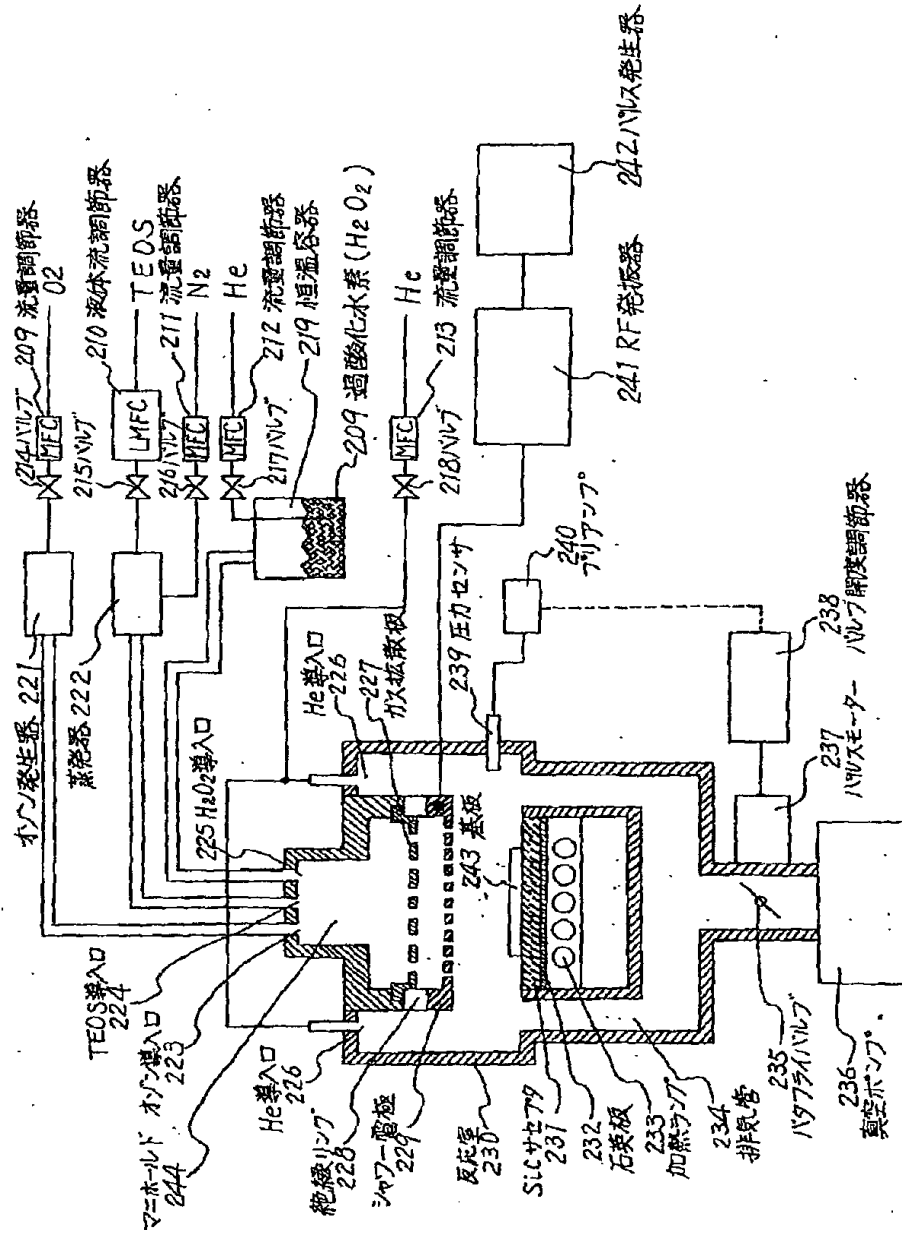
【図 1 3】



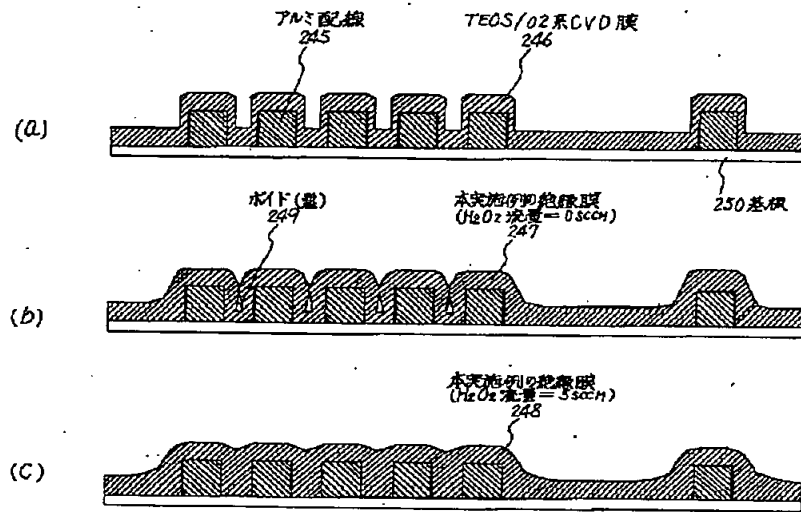
【 図 1 4 】



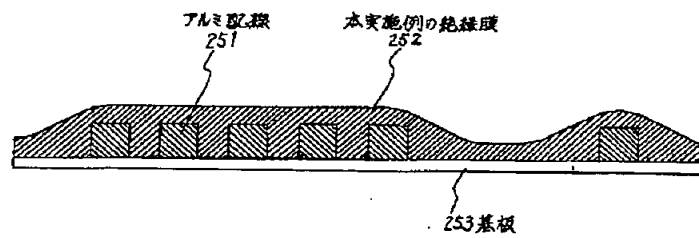
【図 15】



【図 1 6】

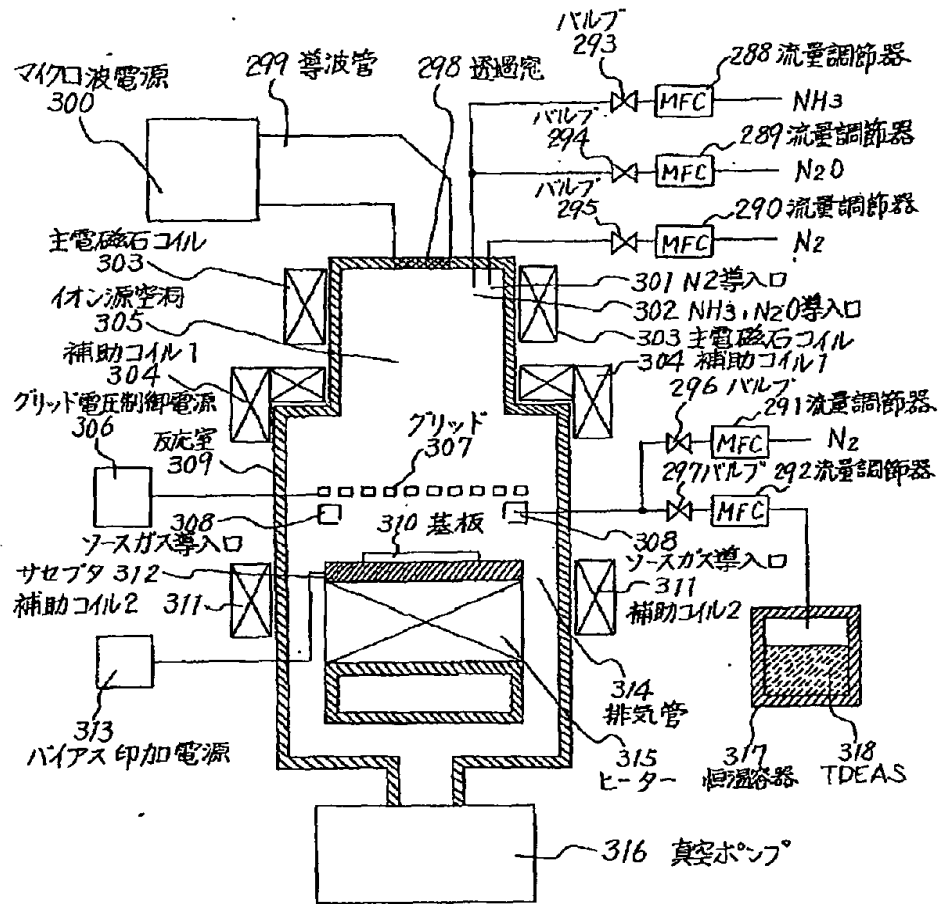


【図 1 7】



[illegible]

【図 19】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

21/90

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

P 7514-4M